

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-110590

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl.

C30B 29/06

(21)Application number : 08-154336

(71)Applicant : MEMC ELECTRON MATERIALS INC
GENERAL ELECTRIC CO <GE>

(22)Date of filing : 14.06.1996

(72)Inventor : HANSEN RICHARD L
SHELLEY ROBERT D
DRAFALL LARRY E
MCCUTCHAN ROBERT M
HOLDER JOHN D
ALLAN LEON A

(30)Priority

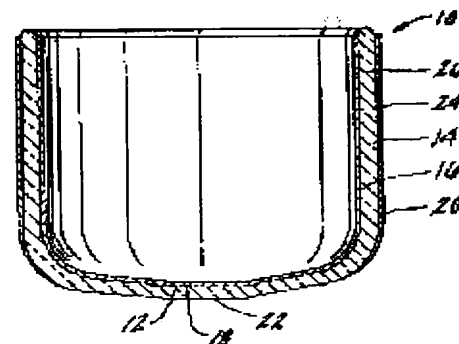
Priority number : 95 490465 Priority date : 14.06.1995 Priority country : US

(54) SURFACE TREATED CRUCIBLE FOR IMPROVED DISLOCATION-FREE CHARACTERISTIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a crucible high in structural stability, hardly releasing a particle contaminant to a silicon melt, capable of providing a dislocation-free crystal in a crucible useful for producing a silicon single crystal by a CZ method.

SOLUTION: This crucible 10 has a main body of a glassy silica having a bottom wall 12 and a side wall formed material 14 for regulating a hole to retain a molten semiconductor material. The side wall formed material 14 and the bottom wall 12 each have inner faces 16 and 18 and outer surfaces 20 and 22. An outer and inner part coats 24 and 26 each cover an outer surface 16 and an inner faces 18 and each form a layer having a high-density nucleus-forming site. The coats 24 and 26 have a devitrification promoter. When the crucible is heated so as to melt a polysilicon, the devitrification promoter is reacted with a glassy silica to form a crystal nucleus on the surface of the crucible. A silicon melt and a graphite susceptor function as a reducing agent in the succession of a melting process to form a continuous ceramic shell on the crucible.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-110590

(43)公開日 平成9年(1997)4月28日

(51)Int.Cl.⁶

C 3 0 B 29/06

識別記号

5 0 2

庁内整理番号

F I

C 3 0 B 29/06

技術表示箇所

5 0 2 B

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全10頁)

(21)出願番号 特願平8-154336

(22)出願日 平成8年(1996)6月14日

(31)優先権主張番号 08/490465

(32)優先日 1995年6月14日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 392026316

エムイーエムシー・エレクトロニック・マ
テリアルズ・インコーポレイテッド

MEMC ELECTRONIC MAT
ERIALS, INCORPORATED

アメリカ合衆国63376ミズーリ州 セン
ト・ピーターズ、パール・ドライブ501番

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

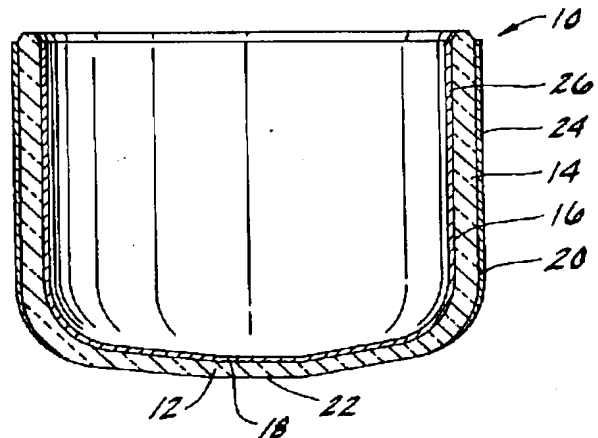
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 向上した無転位性能のための表面処理ルツボ

(57)【要約】

【課題】 向上した無転位性能を有する表面処理ルツボを提供する。

【解決手段】 結晶成長工程の間に、半導体材料を溶融および保持するルツボである。このルツボは、底壁、および該底壁から延在し、半導体材料を保持するための腔を規定する側壁形成物を有するガラス質シリカの本体を有する。この側壁形成物は内表面および外表面を有する。側壁形成物の内表面上の第一失透促進剤が、結晶成長の間に半導体材料がルツボ中で溶融するときに、溶融半導体材料と接触するルツボの内表面に、実質的に失透したシリカの第一層が形成されるように分布される。側壁形成物の外表面上の第二失透促進剤が、結晶成長の間に半導体材料がルツボ中で溶融するときに、ルツボの外表面に、実質的に失透したシリカの第二層が形成されるように分布される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶成長工程の間に半導体材料を溶融および保持するルツボであって、

底壁および、該底壁から延在し、溶融半導体材料を保持するための腔を規定する側壁形成物を有するガラス質シリカの本体であって、側壁形成物および底壁が各々内表面および外表面を有するガラス質シリカの本体；側壁形成物の内表面または外表面上の第一失透促進剤であって、側壁形成物の内表面または外表面上の第一失透促進剤の分布が、結晶成長工程の間に半導体材料がルツボ中で溶融しているときに、実質的に失透したシリカの第一層が、ルツボの内表面または外表面に形成されるような分布であり、その実質的に失透したシリカの第一層は、側壁形成物の内表面上にある場合には、内表面の均一な溶解を促進することができ、結晶が溶融半導体材料から引き取られるときに結晶シリカ粒子の溶融半導体材料中への放出を減少させることができ、側壁形成物の外表面上にある場合には、ガラス質シリカ本体を強化する第一失透促進剤を有してなるルツボ。

【請求項2】 結晶成長工程の間に半導体材料を溶融および保持するルツボであって、底壁および、該底壁から延在し、溶融半導体材料を保持するための腔を規定する側壁形成物を有するガラス質シリカの本体であって、側壁形成物および底壁が各々内表面および外表面を有するガラス質シリカの本体；側壁形成物の内表面上の第一失透促進剤であって、側壁形成物の内表面上の第一失透促進剤の分布が、結晶成長工程の間に半導体材料がルツボ中で溶融しているときに、実質的に失透したシリカの第一層が、溶融半導体材料と接触するルツボの内表面に形成されるような分布である第一失透促進剤；および側壁形成物の外表面上の第二失透促進剤であって、側壁形成物の外表面上の第二失透促進剤の分布は、結晶成長工程の間に半導体材料がルツボ中で溶融しているときに、実質的に失透したシリカの第二層が、ルツボの外表面に形成されるような分布である、第二失透促進剤；を有してなるルツボ。

【請求項3】 第一失透促進剤が、バリウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびベリリウムから成る群から選択されるアルカリ土類金属を包含する請求項1または2に記載のルツボ。

【請求項4】 結晶成長工程の間に半導体材料を溶融および保持するルツボであって、底壁および、該底壁から延在し、溶融半導体材料を保持するための腔を規定する側壁形成物を有するガラス質シリカの本体であって、側壁形成物および底壁が各々内表面および外表面を有するガラス質シリカの本体；側壁形成物の外表面上の第一失透促進剤であって、側壁形成物の外表面上の第一失透促進剤の分布は、結晶成長工程の間に半導体材料がルツボ中で溶融しているときに、実質的に失透したシリカの第一層がルツボの外表面に形成さ

れるような分布であり、その実質的に失透したシリカの第一層はガラス質シリカ本体を強化する層である第一失透促進剤；を有してなるルツボ。

【請求項5】 第一失透促進剤が、カルシウム、バリウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびベリリウムから成る群から選択されるアルカリ土類金属を包含する請求項4に記載のルツボ。

【請求項6】 第一または第二失透促進剤の濃度が、表面1000平方センチメートル当たり約0.1mM〜約50mMのアルカリ土類金属である請求項1、2、3、4または5に記載のルツボ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一般に、チョクラスキー（Czochralski）法によって成長するシリコン単結晶の製造に使用するルツボに関する。詳しくは、本発明は、失透促進剤で処理された1つまたはそれ以上の表面を有する融解石英ルツボに関する。

【0002】

【従来の技術】半導体電子部品の大部分の製造法のための出発物質である単結晶シリコンは、通常、いわゆるチョクラスキー法によって製造される。この方法において、多結晶シリコン（ポリシリコン）をルツボに装填し、このポリシリコンを溶融させ、種結晶をこの溶融シリコンに浸漬し、ゆっくり取り出すことによって単結晶シリコンインゴットを成長させる。

【0003】チョクラスキー法に使用するため選択されるルツボは、通常、融解石英ルツボまたは単に石英ルツボと呼ばれ、ガラス質シリカとして既知の非晶形シリカから成る。しかし、ガラス質シリカの使用に関連する1つの欠点は、前記ポリシリコンが溶融し、単結晶インゴットが成長するときに、事実上、ルツボの内表面の汚染物が核形成し、ガラス質シリカ表面にクリストバライト島状物（一般に汚染部位のまわりに集中する島状物）の形成を促進することである。このクリストバライト島状物は、アンダーカットされ、粒子としてシリコンメルトに放出され、その結果、シリコンインゴット中に転位を形成させる。このクリストバライト島状物は、例えば、Liuら、「Reaction Between Liquid Silicon and Vitreous Silica」、J. Mater. Res., 7(2), p.352 (1992)に記載のように、ガラス質シリカとクリストバライトの間の界面に形成される低熔点共融液の作用によってアンダーカットされる。クリストバライト島状物がアンダーカットされ、メルトに放出されるその他のメカニズムもまた、この分野において既知である。

【0004】ガラス質シリカから形成されるルツボは、ポリシリコン装填材料の溶融の間、またはシリコンインゴットの成長の間に生じる極限温度に暴露されたときに、構造保全性の損失を示すこともある。一般に、これらのルツボは上昇温度で軟化し、ルツボ壁温度が181

7°Kを超過したときに適用応力下で容易に流動するほどに軟化される。従って、ルツボを支持するためにグラファイトサスセプターが使用されることが多い。しかし、そのような強化にもかかわらず、石英ルツボは、ポリシリコン溶融および結晶成長段階の間に、または、結晶引き取り装置の機械的故障が起こり、その結果、高温における保持時間が長くなることによって、ゆがみことがある。ゆがみは、不完全な結晶の再溶融の間、またはビーズポリシリコン（即ち、流動床に形成された粒状ポリシリコン）の溶融の間に最もよく起こる。

【0005】Pastorらは、米国特許第4429009号において、ルツボのガラス質シリカ表面を不動態化し、その表面の安定性を強化するために、その表面をクリストバライトに変換する方法を開示している。この方法において、ガラス質シリカ表面をβ-クリストバライトに変換するために1200℃～1400℃の温度で約24時間、原子状酸素を含む雰囲気中にその表面を暴露し、次にβ-クリストバライトをα-クリストバライトに変換させるために260℃未満の温度に冷却する。その後、ルツボが、結晶成長工程に用いられる高温に再加熱されると、α-クリストバライト層がβ-クリストバライトに変換する。しかし、α-クリストバライトからβ-クリストバライトへの相変換は、失透表面を亀裂させ、その表面に粒子を形成することが、経験により示されている。これらの粒子は、失透表面からシリコンメルトに放出され、シリコンインゴットに転位の形成を生じさせる。

【0006】ルツボ表面を処理する他の方法もまた開示されている。日本特許公開第52/038873号は、シリコン単結晶における酸化誘導積み重ね欠陥の形成を減少させるように、静電的に付着している金属汚染物を除去するため、ルツボ内表面を照射するためのキセノンランプの使用を開示している。日本特許公開第60/137892号は、ルツボからアルカリ金属を除去するために、ルツボを電気分解にかける方法を記載しており、これは格子欠陥の発生およびルツボ変形を減少させる役割を果たす。米国特許第4956208号および第4935046号は、シリコンメルトへの酸素の移動を制御する気泡を実質的に含まない内部透明シリカ層および不透明外部シェルを有するルツボに記載している。この内部層はまた、ルツボメルト界面におけるクリストバライトの成長を抑制し、クリストバライトがメルトの中に落ちて結晶の成長を阻害するのを防止するのに有効であると記載されている。これらの処理の多くは、苛酷な温度にさらされたときの変形に対してルツボ壁を強化することもないし、溶融シリコンの存在下の失透工程を制御することもない。

【0007】米国特許第4102666号は、熱寸法安定性を向上させるために、拡散チューブの外表面上に薄い結晶シリカ層を形成することを記載している。チュー

ブの外表面が、結晶化促進核、例えば、硼素、アルミニウム、燐、アンチモン、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ガリウムまたは周期表の第Ⅴ族元素の酸化物、炭化物または窒化物で処理される。この核は、拡散チューブの使用寿命を増加させると言われている非常に遅い失透を促進する。この拡散チューブは、ガラス質シリカの軟化点よりも有意に低い約1300℃までの温度における半導体ウェファアの加工に使用される。

【0008】ルツボの使用寿命を延長させ、溶融および結晶成長の間のルツボの変形およびゆがみを防止するための高い構造安定性を有するシリカルツボが必要とされている。チョクラルスキー法によって成長する無転位の（即ち、転位を有しない）単結晶の収量および処理量を増加させるために、シリコンメルト中に放出する粒子汚染物が少ないルツボもまた必要とされている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的のうち、高い構造安定性を有するルツボの提供、シリコンメルトへの粒子汚染物の放出が少ないルツボの提供、ならびにチョクラルスキー法によって成長する無転位単結晶の高い収量および処理量を与えるルツボの提供が注目される。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、結晶成長工程の間、半導体材料が溶融し保持されるルツボに関する。本発明のルツボは、底壁および、該底壁から延在し、溶融半導体材料を保持するための腔を規定する側壁形成物を有するガラス質シリカの本体を有する。側壁形成物は内表面および外表面を有する。結晶成長工程の間に半導体材料がルツボ中で溶融するとき、溶融半導体材料と接触するルツボの内表面に、実質的に失透したシリカの第一層が形成されるように、側壁形成物の内表面上の第一失透促進剤が分布される。結晶成長工程の間に半導体材料がルツボ中で溶融するとき、実質的に失透したシリカの第二層がルツボの外表面に形成されるように、側壁形成物の外表面上の第二失透促進剤が分布される。実質的に失透した第一シリカ層は、内表面の均質溶解を促進し、そうすることによって結晶が溶融半導体材料から引き取られるときに結晶性シリカ粒子の溶融半導体材料への放出を有意に減少させるようになっている。実質的に失透した第二シリカ層は、ガラス質シリカ本体を強化するようになっている。好ましい態様において、第一および第二失透シリカ層は実質的に均質であり、かつ連続的である。

【0011】本発明の他の目的および利点は、下記の詳細な説明から明らかである。本発明によって、ルツボにシリコンを装填するかまたはルツボをチョクラルスキー法に使用する前に、通常の融解石英ルツボの少なくとも1つの表面に、失透促進剤を均一に被覆することによって、転位を有しないシリコン単結晶の収量および処理量

が、有意に向上することが見いだされた。付着した失透促進剤が、ルツボの表面に核形成部位を提供する。一般にチョクラルスキー法の間、特にポリシリコン溶融の間、安定な種結晶核が、これらの核形成部位に形成され、ルツボ表面でガラス質シリカが結晶化し、ルツボ表面に実質的に均質および連続的な β -クリストパライトの失透シェルを形成する。

【0012】失透シェルがルツボの外表面に形成されると、このシェルはルツボを強化し、その形状を維持させる。表面処理ルツボが変形するかまたはゆがまないのは、失透シェルの融点2000°Kが、チョクラルスキー法において用いられる最大温度およびガラス質シリカの軟化点(1817°K)の両方よりも高いためである。ルツボの内表面に形成される実質的に均質および連続的な失透シェルは、シリコンメルトと接触すると、均質に溶解する。従って、内表面処理されたルツボを使用すると、 β -クリストパライト粒子が失透シェルによってメルト中に放出されないの、成長結晶中に形成される転位が最少限になる。

【0013】図1を参照すると、底壁12および、底壁12から延在し溶融半導体材料を保持するための腔を規定する側壁形成物14を有するルツボ10が示されている。側壁形成物14および底壁12は各々、内表面16、18、および外表面20、22を有する。外部被覆24(縮尺どおりではない(not to scale))が、外表面20の上にあり、側壁形成物14の外側を取り囲む高密度核形成部位を有する層を形成している。内部被覆26(縮尺どおりではない)は、内表面16、18を覆い、ルツボ10の内部を覆う高密度核形成部位を有する層を形成する。被覆24、26は失透促進剤を有する。

【0014】チョクラルスキー法の間、ポリシリコンを溶融させるためにルツボを加熱すると、失透促進剤がガラス質シリカと反応して、ルツボの表面に結晶核を形成する。例えば、バリウムを含有する促進剤は、ルツボが約600℃を越える温度に加熱されると、ガラス質シリカと反応して、ルツボ表面に結晶核を形成する。溶融工程を継続すると、シリコンメルトおよびグラファイトサスセプターが還元剤として機能し、核形成部位から半径方向の表面で、これらの結晶核の急速な成長を促進する。シリコンメルトまたはグラファイトサスセプターの存在下に、これらの結晶核が成長して集まり、即ち、連続セラミックシェルがルツボ上に形成される。

【0015】バリウムのような失透促進剤の中には、促進剤がシリコンメルトと接触すると、そのメルトに放出されるものもある。しかし、失透促進剤の残留物は、内表面16の上部に付着したまま残り、図4および5に示されるような失透されない層28を形成する。

【0016】側壁形成物30の外表面が失透表面32を含む場合、この表面は融解石英ルツボを強化する。さらに、シリコンメルト36と接触する側壁形成物30の一

部分の上に形成される内部失透表面34が、シリコン単結晶成長の間、メルト生成結晶シリカ粒子の形成を防止する。

【0017】外部失透表面32および内部失透表面34は、実質的に失透されたシリカの層である。本発明の目的のために、実質的に失透されたシリカが、失透されたシリカから全体的に構成されてもよい。そのような層は、ルツボの内表面が失透促進剤で均一に被覆されるときに、形成され得る。または、実質的に失透されたシリカが、他の連続失透層中にガラス質シリカの露出島状物を有する失透シリカを主として含んでもよい。そのような層は、ルツボの内表面の小部分が、被覆工程の間に失透促進剤で被覆されない場合に、形成され得る。ガラス質シリカ島状物が、まわりの失透シリカを削り取ってそれをメルトに放出させることがないので、ガラス質シリカ島状物がメルトを結晶粒子で有意に汚染することがない。

【0018】図2および3に示される選択的態様において、内部被覆26(縮尺どおりではない)が、側壁形成物14の内表面16を覆っている。底壁12の内表面18は被覆されていない。粒状多結晶シリコンがルツボ内に堆積されると、周囲雰囲気からのアルゴンガスがシリコンビーズ間に存在する。シリコンが溶融するにつれ、メルトによって、ルツボ表面にこのアルゴンガスが捕捉される。ルツボの内表面が被覆されていない場合、結晶成長の前に気泡が放出され、メルト表面に移動する。しかし、ルツボが側壁形成物14および底壁12に内部被覆を有する場合、その気泡がメルト-結晶界面に到達するので、その気泡が結晶成長の間にメルトに放出され、結晶に組み込まれる。アルゴン気泡は、被覆された底壁上のメルト内に長時間捕捉されたままであるが、その理由は、この被覆された表面は被覆されていない底壁表面よりも高い表面張力を有するためである。成長結晶内に捕捉されたアルゴンガスは、その結晶中にボイド欠陥(void defects)を生じる。

【0019】側壁形成物14の内表面16が被覆され、底壁12の内表面18が被覆されないままであれば、大きい直径(即ち、45.72cm(18インチ)および55.88cm(22インチ)直径)のルツボにおいて、アルゴンが結晶成長の間に結晶中に捕捉されないことが見いだされた。ルツボの外表面20は被覆しても被覆しなくてもよい。直径35.56cm(14インチ)または30.48cm(12インチ)の小さいルツボにおいて、ルツボの内表面16、18が被覆されていない場合、アルゴン気泡が結晶成長の間に結晶中に捕捉されることが見出された。外表面20は、好ましくは、小さいルツボがゆがむのを防止するために被覆される。

【0020】図1および2に示されるように、ルツボ10は被覆24および26を有するが、無転位収量および処理量は、内表面被覆26または外表面被覆24だけが

ルツボに適用される場合でも向上する。底壁12の外表面22は、図1および2に示されるように、被覆されないままであるのが好ましい。外表面22を被覆することは、ルツボのコストを増加させるだけであって、ルツボの性能を向上させることはない。

【0021】被覆24、26は各々、ルツボ10の表面16、18、20、22に結晶核形成部位を与える少なくとも1種の失透促進剤を含む。本発明のルツボの内表面または外表面を被覆するのに適している失透促進剤には、アルカリ土類金属の酸化物、炭酸塩、水酸化物、磷酸塩、珪酸塩、弗化物、塩化物、および過酸化物、三酸化硼素および五酸化燐が含まれる。いくつかの失透促進剤、例えば、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化第二鉄、アルカリ土類金属の蟻酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、サリチル酸塩、ステアリン酸塩および酒石酸塩を含むアルカリ土類金属陽イオンと有機陰イオンのイオン対、および遷移金属、耐火金属、ランタニドまたはアクチニドを含む促進剤を、外表面20、22を被覆するために使用することができるが、これらは内表面を被覆するのには好ましくない；ルツボの内表面16、18に適用されると、これらの促進剤は結晶欠損を生じさせるかまたはデバイス寿命を減少させることがある。銅、ナトリウムおよびアルカリ金属は特に、ルツボの内表面または外表面を被覆するのに適していない。これらの失透促進剤は、本発明のルツボを製造するのに使用することはできるが、結晶に組み込まれた場合に、結晶中に欠損を生じさせたりデバイス寿命を減少させたりすることのない他のものが好ましい。

【0022】失透促進剤は、カルシウム、バリウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびベリリウムから成る群から選択されるアルカリ土類金属であることが好ましい。このアルカリ土類金属は、ルツボ表面に付着するいずれの形態であってもよい。このアルカリ土類金属は、元素（例えば、Ba）、遊離イオン（例えば、 Ba^{2+} ）、または酸化物、水酸化物、過酸化物、カーボネート、シリケート、オキサレート、ホルメート、アセテート、プロピオネート、サリチレート、ステアレート、タートレート、弗素、塩素のような有機イオンとのイオン対のいずれの形態であってもよい。好ましくは、失透促進剤は、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩または珪酸塩である。

【0023】実質的に失透されたシリカの層を核形成するために、被覆24、26は、十分な失透促進剤を含まなければならない。1000平方センチメートル当たり少なくとも約0.10mMのアルカリ土類金属濃度によって、失透を促進することができる均質被覆が提供される。低い濃度が使用された場合、核が小さ過ぎて、メルトによる溶解を越える速度で成長することができない。従って、結晶化が起こる前に核が溶解し、特に、ルツボ壁で高温メルトを有する大きい直径（例えば、5.5-8

8cm)のルツボにおいて溶解する。ルツボの内表面が被覆される場合、被覆組成物中の不純物がメルトを汚染するのを防止し、少数担体の寿命を短くさせ、酸素誘導積み重ね欠陥を発生させるのを防止するために、その濃度は十分に低くなければならない。

【0024】従って、一般に、ルツボの内部に適用されるアルカリ土類金属の濃度は、被覆される表面積1000平方センチメートル当たり約50mMを越えないのが好ましい。1000平方センチメートル当たり50mMよりも高い濃度のアルカリ土類金属を、メルトを汚染することをそれほど懸念することなくルツボの外部に適用することができるが、今日までの経験によれば、ルツボの性能が高い濃度で向上することがないことが分かっている。好ましくは、ルツボの内表面に付着されるアルカリ土類金属の濃度は、約0.10mM/1000cm²～約0.60mM/1000cm²、より好ましくは約0.15mM/1000cm²～約0.30mM/1000cm²である。外部に被覆されるルツボは、好ましくは、アルカリ土類金属濃度が、約0.10mM/1000cm²～約1.2mM/1000cm²であり、より好ましくは約0.30mM/1000cm²～約0.60mM/1000cm²である。

【0025】ルツボの内部が被覆される場合、失透促進剤は、最も好ましくは、凝離係数（分離係数） 2.25×10^{-8} 未満を有し、成長結晶内の不純物の濃度が1兆原子（ 2.5×10^9 /cm³）につき0.05部未満であることを示す。最も好ましい失透促進剤はバリウムであり、バリウムはシリコンメルト中にかなりの量のバリウムが存在するときでさえ、成長結晶中に容易に組み込まれることがない。カルシウムは、ルツボの内部を被覆するのに用いられるとき、不適切な失透促進剤となる場合があるが、その理由は、同じメルト濃度において、バリウムより高い濃度で結晶中に組み込まれて、結晶中に欠陥を生じさせることがあるためである。

【0026】ルツボ外部の不純物は一般にシリコン単結晶の純度に影響を及ぼさないので、ルツボの外部が被覆される場合、失透促進剤の凝離係数は重要ではない。

【0027】本発明の表面処理ルツボは、失透促進剤を含有する被覆を通常の融解石英ルツボの表面に適用することによって製造される。チョクラルスキー法に使用し得るいずれの融解石英ルツボであっても、本発明によって表面処理することができる。適切なルツボは、General Electric CompanyおよびToshiba Ceramicsを含む製造業者から商業的に入手されるか、または米国特許第4416680号に記載されているような既知の方法によって製造することもできる。多くの商業的入手のルツボが、ルツボにおけるアルカリ金属濃度を下げるために処理されてきた。

【0028】しかし、ルツボの中には、処理の間の不完全な除去によって、その外表面に集中するナトリウム、カリウムおよび他のアルカリ金属を有しているものがある

る。アルカリ金属は、外部被覆がルツボに適用される前に、ルツボの外側表面から除去されることが好ましい。アルカリ金属が被覆適用前に除去されなければ、本発明によって形成される失透シェルは、低融点シリケートの層によって、ルツボから分離されるであろう。結晶が成長するにつれ、失透が非常に急速に進行し、ルツボが失透シェルからゆがんで離れる。

【0029】ルツボ表面は、失透促進剤をその表面に付着させるいずれの方法によっても被覆することができ、例えば、滴下被覆法および吹き付け被覆法などである。ルツボは、失透促進剤の水溶液または溶媒に基づく溶液を、その表面に滴下し、その促進剤がルツボ表面に付着した後に水または溶媒をデカント除去することによって、滴下被覆される。例えば、バリウムの酸化物、水酸化物、過酸化物、炭酸塩、珪酸塩、磷酸塩、蟻酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、サリチル酸塩、ステアリン酸塩、酒石酸塩、弗化物、または塩化物の失透促進剤を含有する水溶液を、ルツボ表面を被覆するために使用することができる。適切な溶液は、水 2 1 mL につき 2 mM の水酸化バリウム八水和物を含有する。

【0030】ルツボ表面にこの溶液を均一に分布させるためにルツボを回転させながら、ルツボの表面にこの溶液を滴下する。水酸化バリウムが空気中の二酸化炭素と反応し、水および可溶性不純物がルツボからデカントされると、炭酸バリウムとしてルツボ表面上に沈殿する。水酸化バリウムが周囲のまたは適用された炭酸ガスと反応して、低溶解性炭酸バリウムを生成する。炭酸バリウムが表面上で一皿乾燥されると、そのルツボは後にチョクラルスキー法に使用するために保管することができる。

【0031】好ましくないが、酸溶液または塩溶液もまた、ルツボ表面に滴下被覆することができ、失透促進剤をその表面に沈殿させることができる。ルツボの底部分の内表面が被覆されない(図 2 および 3 に示す)場合は、溶液がその内表面に滴下されないように、ルツボが配置される。あるいは、ルツボの内表面全体を被覆し、底部分の内表面を塩酸および水でエッチングし、次にバリウムを水に非常に可溶性である塩化バリウムとして除去するために濯ぐ。滴下被覆法は、水溶液中の不純物のほとんどがデカント除去され、ルツボ表面に付着しないので、ルツボの内表面を処理する場合に好ましい。

【0032】ルツボ表面を被覆する別の方法は、失透促進剤を含む溶液を加熱ルツボに吹き付けて、その促進剤をルツボ表面に付着させる方法を含む。好ましい吹き付け被覆法において、二酸化炭素ガスおよび前記水酸化バリウム溶液が、約 200~約 300℃に加熱されたルツボに同時に吹き付けられる。水酸化バリウムは即座にルツボ表面に付着し、二酸化炭素と接触すると、部分的に炭酸バリウムに転化する。次に、その表面に水および二酸化炭素ガスを同時に吹き付けて、水酸化バリウムの炭

酸バリウムへの転化を完結させる。被覆された表面の pH が 9.5 またはそれ以下、好ましくは約 8 より低くなると、十分な転化が得られる。

【0033】吹き付け被覆法は、ルツボの外表面を被覆するのに適している。ルツボを加熱することによって、失透促進剤の付着性が高まり、促進剤の吸入および飲込みの危険性を減少させることによって安全性が高められる。また、吹き付け被覆されたルツボは、より均一に被覆された表面を有し、輸送中に被覆がはげ落ちることなく輸送することができる。吹き付け被覆法は一般に、その表面により多くの不純物を導入するが、ルツボの外表面のそのような汚染はシリコン単結晶の純度に影響を及ぼすことはない。

【0034】いずれかの方法によって形成されたルツボがチョクラルスキー法に使用される場合、そのルツボはポリシリコンを装填され、そのポリシリコンを溶融させるために加熱される。アルカリ土類金属または他の失透促進剤は、ルツボが溶融温度に加熱されると、核形成部位を形成する。例えば、炭酸バリウムは、ルツボが加熱されるときに不安定になり、酸化バリウムに転化し、この酸化バリウムは、ルツボ表面上でシリカと容易に反応して、バリウムシリケートを生成する。ルツボが約 600℃に加熱されると、バリウムが核形成部位を形成する。シリケートが加熱されると、核形成部位で結晶化が起り、結晶成長工程の間継続され、ルツボ表面にセラミックシェルを形成する。

【0035】アルカリ土類金属の水酸化物溶液が、本発明のルツボの被覆に好ましいが、磷酸塩、酸化物、過酸化物、ハロゲン化物、プロピオン酸塩、サリチル酸塩、蟻酸塩、酢酸塩、ステアリン酸塩、酒石酸塩、炭酸塩および珪酸塩の溶液もまた、吹き付け被覆法または滴下被覆法によって、ルツボに直接適用することができる。アルカリ土類金属の炭酸塩または磷酸塩がその表面に適用される場合、炭酸塩または磷酸塩は前記のように酸化物に転化する。その酸化物が次に、シリカルツボと反応してシリケートを生成する。このシリケートが、アルカリ土類金属または金属酸化物によって形成される核形成部位で結晶化する。

【0036】

【発明の好ましい態様】下記実施例を本発明の好ましい態様および有用性を説明するために示すが、特許請求の範囲に記載されている以外は本発明を制限することを意図するものではない。

【0037】実施例 1： チャンクポリシリコンを装填される直径 35.56 cm の内表面処理ルツボ
表面処理されたルツボを、直径 35.56 cm (14 インチ) および高さ 30.48 cm (12 インチ) を有する商業的入手のガラス質石英ルツボから製造した。各ルツボは、水酸化バリウム水溶液をルツボの内表面(即ち、側部分および底部分)に滴下することによって製造され

た。炭酸バリウムが生成され、溶液から分離され、ルツボの内表面を被覆した。過剰の溶液をデカント除去し、ルツボを乾燥し、その結果ルツボの内表面に約2mMバリウムの被覆が得られた。

【0038】表面処理ルツボおよび標準ルツボに各々、チャンクポリシリコン (chunk polysilicon) 約36kgおよびp型ドーパント合金 (p-type dopant alloy) 1.4gを装填し、次に、Hamco Division of Kayex Corporationから入手の標準の結晶引き取り器に入れた。ポリシリコンが溶融するまで、各ルツボを約1500℃に加熱した。次に、通常のチョクラルスキー結晶引き取り工程を開始した。ルツボの回転を開始し、種結晶をメルトに浸漬した。溶融シリコンが種結晶上で結晶化し始めると、結晶のネック部分を形成するのに十分な速度で種結晶が引き上げられた。次に、インゴット直径が約152.4mm (6インチ) になるまで、引き取り速度を徐々に下げた。シリコンの大部分が消費されるまで、その引き取り速度を維持した。次に、引き取り速度および温度を上げ、結晶インゴットの末端を形成した。次に、引き取り器に供給されている電力を停止し、この系を冷却し、インゴットを取り出した。

【0039】結晶を分析して、それらの無転位長さを測

無転位長さ (インチ)	内表面被覆ルツボ中で 成長した結晶	標準ルツボ中で 成長した結晶
0	2	5
3.0-9.99	1	3
10.0-14.99	2	2
15.0-19.99	8	6
20.0-24.99	16	11
25.0-26.50	11	10

【0042】表2は、表面処理ルツボおよび標準ルツボの無転位収量および処理量を比較している。収量および処理量は、使用前にルツボを内表面処理することによって、各々、17.5~24.6%、15~21%向上し

ルツボの種類	無転位 収量 ² (インチ/kg)	無転位 処理量 ² (インチ/時)
内表面処理	124.6%	121%
標準	100%	100%
内表面処理 ¹	127.5%	124%
標準 ¹	110%	109%

注) 1: 停電または未関連工程異常を含むランを除外した。

2: 工程異常に関する調整がなされていない標準ルツボに対する。

【0044】実施例2: チャンクポリシリコンを装填される直径55.88cmの外表面処理ルツボ

【0045】外表面処理されたルツボを、直径55.88cm (22インチ) および高さ43.18cm (17インチ) を有する商業的入手のガラス質シリカルツボから製造した。各ルツボは、ルツボを200~300℃に加熱し、二酸化炭素および水酸化バリウム水溶液 (水21mL中の2mMの水酸化バリウム八水和物) をルツボの外

定した。無転位長さは、結晶格子中に転位を含まずに引き出される単結晶インゴットのインチ数である。無転位収量は、メルトダウン前にルツボに装填されるポリシリコンのキログラム当たりの無転位長さである。無転位処理量は、ランを完了するのに必要とされる時間 (即ち、系のセットアップから冷却結晶インゴットを得るまでの時間) 当たりの無転位長さとして定義される。

【0040】表1は、本発明の表面処理ルツボを使用した43ラン、および商業的入手のガラス質ルツボを使用した44ランの間に得られた平均無転位長さを示す。表面処理ルツボを使用した1つのラン、および標準ルツボを使用した6つのランは、停電または未関連工程異常により、表1において考慮されていない。さらに、引き取り装置の機械的問題により実質量のメルトがルツボに残ったときに無転位損失が生じたので、表面処理ルツボランの2つ、および標準ルツボランの1つが除外された。成長結晶は、結晶引き取り器から引き出され取り出された。新たな種結晶をメルトに挿入し、結晶成長を再び開始した。

【0041】

【表1】

た。

【0043】

【表2】

表面 (即ち、側面部分) に吹き付けることによって製造された。各ルツボは、二酸化炭素および水酸化バリウム水溶液で4回吹き付け被覆された。次に、被覆表面のpHが9.5またはそれ以下になるまで、その外表面に水および二酸化炭素を同時に吹き付けて、水酸化バリウムから炭酸バリウムへの転化を完結させた。

【0046】8個の外表面処理ルツボ、17個の標準ルツボに各々、チャンクポリシリコン約100kgを装填

し、次に標準結晶引き取り器に入れ、ポリシリコンが溶融するまで約1500℃に加熱した。次に、実施例1に記載の通常のチョクラスキー結晶引き上げ法を実施して、210mm（8インチ）直径の単結晶インゴットを成長させた。

【0047】外表面処理ルツボで成長した結晶の無転位収量は、標準ルツボで成長した結晶の収量よりも25.8%多かった（98%信頼水準）。

実施例3： 粒状ポリシリコンを装填される55.88cm（22インチ）直径の部分的に内表面処理されたルツボ

【0048】直径55.88cm（22インチ）および高さ43.18cm（17インチ）の商業的入手のシリカルツボ6個を、実施例1に記載のように内表面処理した。さらに、直径55.88cmの部分的に表面処理されたル

ルツボの種類	充填物	インゴット当りの平均ボイド	インゴット当たりの範囲	分析されたインゴットの数
内表面処理	チャンクポリシリコン	0	—	20
内表面処理	粒状ポリシリコン	9.5	0-22	6
部分的内表面処理	粒状ポリシリコン	1.5	0-3	6

【0051】内表面処理されたルツボ内に保持された粒状ポリシリコンから形成されたメルトから、インゴットが引き上げられた場合、インゴット中に大きいボイドが検出された。しかし、被覆された内部側壁面および被覆されない底壁面を有するルツボから成長した結晶は、内表面処理ルツボから成長した結晶よりも約6倍少ないボイドを有していた。

【0052】実施例4： 粒状ポリシリコンを装填される直径35.56cmの内表面処理ルツボ
直径35.56（14インチ）の標準石英ルツボ215個に、粒状ポリシリコン26kgを装填した。直径35.56cmの内表面処理ルツボ130個を、内部側壁面および底壁面に0.1M水酸化バリウム溶液21mLを滴下被覆することによって製造した。このルツボ84個に

ルツボ	装填物	無転位収量 ¹ （インチ/kg）	無転位処理量 ¹ （インチ/時）	除外されたスライス（%）
標準	粒状ポリシリコン	100%	100%	0.19
内表面処理	80%粒状/20%チャンクポリシリコン	102%	99%	1.55
内表面処理	粒状ポリシリコン	97%	88%	2.28

注）1： 標準ルツボ、粒状ポリシリコンに対する。

【0055】結晶が粒状ポリシリコン装填材料から成長する場合、標準ルツボ中で成長する結晶は、内表面処理ルツボ中で成長する結晶の0.1倍のボイドを有する。標準ルツボおよび内表面処理ルツボ間に、無転位収量および処理量の統計的有意差は存在しない。

【0056】実施例5： 粒状ポリシリコンが装填され

ツボを、内部側壁表面を水酸化バリウム溶液で滴下被覆することによって製造し、底壁の内表面は被覆しないまま残した。各ルツボに粒状ポリシリコン100kgを装填した。直径55.88cmの標準石英ルツボ20個に、チャンクポリシリコン100kgを装填した。各ルツボ内のポリシリコンを溶融させ、前記の通常のチョクラスキー法によって、シリコン単結晶インゴットをメルトから成長させた。

【0049】成長の間に結晶内に捕捉されたアルゴンガスのポケットによって発生する結晶中の大きいボイドを検出するために、前記インゴットを、通常の赤外ビデオカメラスキャナーを用いて赤外光下に分析した。赤外スキャナー試験の結果を表3に要約する。

【0050】

【表3】

各々、粒状ポリシリコン21kgおよびチャンクポリシリコン5kgを装填し、残りの44個のルツボには各々、粒状ポリシリコン26kgを装填した。ポリシリコンを溶融させた後、チョクラスキー法によって、各ルツボ内のポリシリコンメルトから単結晶インゴットを引き上げた。

【0053】前記インゴットをスライスし、各スライスの表面にボイドが存在するかどうかを判定するために目視的に分析した。表面にボイドを有するスライスは、商業的に許容されないものとして除外した。無転位収量、処理量および除外されたスライスのパーセンテージを表4に要約する。

【0054】

【表4】

る直径35.56cmの外表面処理ルツボ
直径35.56（14インチ）の標準石英ルツボ5個に粒状ポリシリコン34kgを装填した。ポリシリコンを溶融させ、実施例1に記載のチョクラスキー結晶引き取り器を動作させた。ランの内の3つにおいて、結晶成長の間にルツボが変形およびゆがんだ後に、結晶成長を終

了させた。

【0057】標準ルツボの外部側壁表面を0.05M水酸化バリウム溶液10.5mLで滴下被覆することによって、直径35.56cmの外表面処理ルツボ240個を製造した。各ルツボに粒状ポリシリコン3.4kgを装填した。内部側壁表面および底壁表面を0.1M水酸化バリウム溶液2.1mLで滴下被覆することによって、直径35.56cmの内表面処理ルツボ129個を製造した。各

ルツボ	装填物	無転位 収量 ² (インチ/kg)	無転位 処理量 ² (インチ/時)
標準	粒状ポリシリコン	分析されず ¹	分析されず ¹
外表面処理	粒状ポリシリコン	100%	100%
内表面処理	70%粒状/30% チャンクポリシリコン	103%	98%

注) 1: 5個のルツボの内の3個が結晶成長の間にゆがんだ。

2: 外表面処理、粒状ポリシリコンに対する。

【0059】粒状ポリシリコンが装填された場合、標準ルツボは一般に、CZ結晶成長の間にゆがんだ。そのようなゆがみは、ルツボが外表面処理されている場合には観察されなかった。外表面処理されたルツボ中で成長した結晶はまた、内表面処理ルツボ中で成長した結晶と比較して、ボイドが有意に少ないことが見出され、ルツボ内表面を未処理のままにしておくことにおいて無転位収量または処理量の損失はなかった。

【0060】実施例6: チャンクポリシリコンを装填される直径55.88cmの内表面および外表面処理ルツボ

直径55.88cmの標準ルツボ48個を、実施例1のように内表面処理した。そのルツボの内の16個をまた前記実施例2のように外表面処理した。各ルツボに各々、チャンクポリシリコン100kgを装填した。シリコン単結晶200mm直径インゴットを前記の通常のチョクラルスキー法によって成長させた。

【0061】内表面処理ルツボ、ならびに内表面および外表面処理ルツボの相対的無転位収量は、各々100%および110%であった。無転位収量は、内表面処理に加えて、ルツボを外表面被覆することによって、約9.

ルツボに粒状ポリシリコン2.4kgおよびチャンクポリシリコン10kgを装填した。ポリシリコンを溶融させた後、単結晶インゴットを、各ルツボ内のポリシリコンメルトから引き上げた。無転位結晶の全長、無転位の収量および処理量を表5に要約する。

【0058】

【表5】

8%向上した。

【0062】本発明は様々な変更および選択的形態が可能であるが、特定の態様が、図面中に例として示され、本明細書中で詳細に説明された。しかし、本発明を開示された特定の形態に限定することを意図するものではなく、その反対に、特許請求の範囲に定義された本発明の意図および範囲内に含まれる全ての変更、等価のものおよび代替のものを含むことを意図している。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の内表面および外表面を処理したルツボを示す概略縦断面図である。

【図2】 本発明の内表面および外表面を処理したルツボを示す概略縦断面図である。

【図3】 図2のルツボの平面図である。

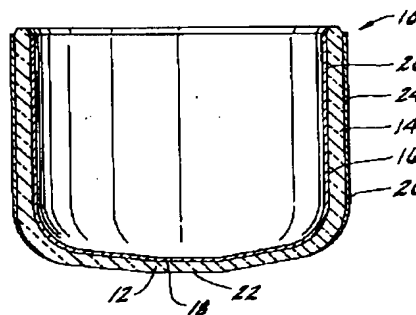
【図4】 本発明の内表面および外表面を失透されたルツボを示す概略縦断面図である。

【図5】 本発明の内表面および外表面を失透されたルツボを示す概略縦断面図である。

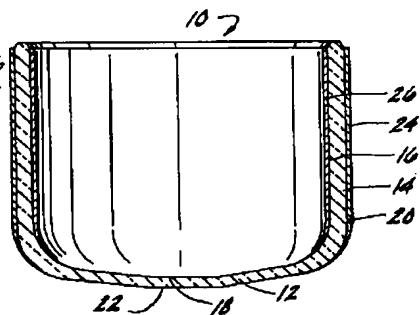
【符号の説明】

10…ルツボ、12…底壁、14…側壁形成物、16、18…内表面、20、22…外表面。

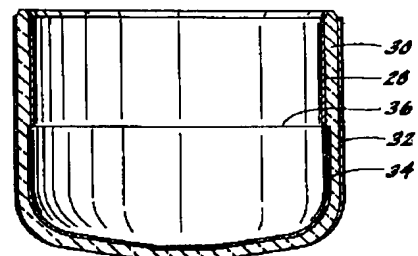
【図1】



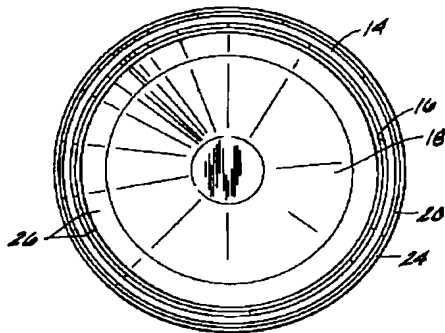
【図2】



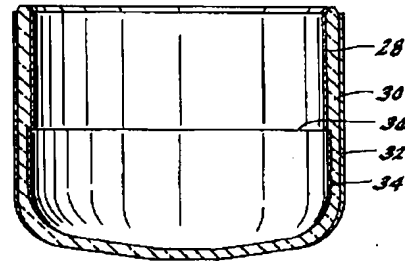
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(71)出願人 390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
GENERAL ELECTRIC COMPANY
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタデイ、リバーロード、1番
(72)発明者 リチャード・エル・ハンセン
アメリカ合衆国63146ミズーリ州セント・ルイス、グリーン・ヒル・ドライブ1616番
(72)発明者 ロバート・ディ・シェリー
アメリカ合衆国44117オハイオ州クリーブランド、タンゲステン・ロード21800番

(72)発明者 ラリー・イー・ドラフォール
アメリカ合衆国63303ミズーリ州セント・チャールズ、フォックス・ハロウ・ドライブ42番
(72)発明者 ロバート・エム・マッカッチャン
アメリカ合衆国ミズーリ州レイク・セント・ルイス、レマンズ1番
(72)発明者 ジョン・ディ・ホルダー
アメリカ合衆国ミズーリ州レイク・セント・ルイス、スクーナー・レイン73番
(72)発明者 レオン・エイ・アレン
アメリカ合衆国63040ミズーリ州グローバー、ウィンドジャマー・レイン110番